

## MANUFACTURE OF EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST

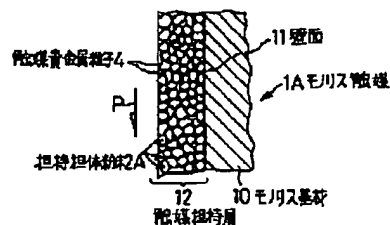
[71] Applicant: TOYOTA MOTOR CORP

[72] Inventors: NAGAMI TETSUO;  
NAGAI MAYUKO

[21] Application No.: JP03344728

[22] Filed: 19911226

[43] Published: 19930702



[Go to Fulltext](#)

[57] Abstract:

**PURPOSE:** To improve the low temperature activity of a catalyst by providing the first process for the preparation of the first alcohol solution or ethylene glycol solution, the second process for the preparation of the second solution, the third process for the formation of a hydrolytic product, the fourth process for the processing of said product into carrier powder and the fifth process for the formation of a catalyst. **CONSTITUTION:** The first process adjusts the first alcohol solution or an ethylene glycol solution which contains carrier powder carrying a catalytic metal and 10 to 50wt.% of aluminum alkoxide for the former. The second process adds a catalytic metal salt dissolved in the ethylene glycol solution to the first alcohol solution or ethylene glycol solution and thereby prepares these materials as the second solution containing the carrier powder, aluminum alkoxide and catalytic metal salt. The third process forms a hydrolytic product on the surface of the carrier powder by adding water to the second solution and allowing the mixture to undergo a hydrolytic process. The fourth process separates and bakes the carrier powder from the second solution to obtain carrier powder to be carried 2A. Finally the fifth process forms a catalyst 1A.

[51] Int'l Class: B01J03703 B01D05336 B01J02358



(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 37/03		A 7821-4G		
B 0 1 D 53/36	1 0 4	Z 9042-4D		
// B 0 1 J 23/58		A 8017-4G		

# Manufacture of Exhaust Gas Purification Catalyst

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-344728

(22)出願日 平成3年(1991)12月26日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 永見 哲夫

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 永井 麻祐子

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

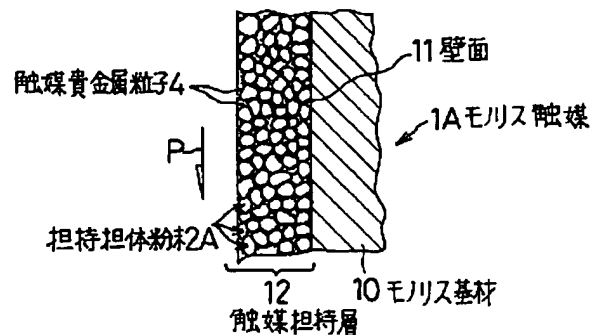
(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒の製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、前記従来のゾル・ゲル担持法を改良した触媒の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法は、触媒金属を担持する担体粉末2と、該担体粉末2に対し10～50wt%のアルミニウムアルコキシドを含む第1のアルコール溶液、又はエチレングリコール溶液を調整する第1工程と、エチレングリコール溶液に溶解した触媒金属塩を、前記第1のアルコール溶液、又はエチレングリコール溶液に添加して該担体粉末と、該アルミニウムアルコキシドと、該触媒金属塩とを含む第2溶液を調整する第2工程と、前記第2溶液に水を加えて加水分解により、担体粉末の表面に加水分解生成物を形成させる第3工程と、該担体粉末を、前記第2溶液より分離し焼成して担持担体粉末2Aとする第4工程と、該担持担体粉末2Aから触媒1A、1Bを形成する第5工程と、からなることを特徴とする。





#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒金属を担持する担体粉末と、該担体粉末に対し10～50wt%のアルミニウムアルコキシドを含む第1のアルコール溶液、又はエチレングリコール溶液を調整する第1工程と、

エチレングリコール溶液に溶解した触媒金属塩を、前記第1のアルコール溶液、又はエチレングリコール溶液に添加して該担体粉末と、該アルミニウムアルコキシドと、該触媒金属塩とを含む第2溶液を調整する第2工程と、

前記第2溶液に水を加えて加水分解により、担体粉末の表面に加水分解生成物を形成させる第3工程と、

該担体粉末を、前記第2溶液より分離し焼成して担持担体粉末とする第4工程と、

該担持担体粉末から触媒を形成する第5工程と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、冷機状態におけるエンジン始動時のように、排ガス温度が低い時であっても、触媒機能が十分に発揮され、排ガス中のHCを効率良く酸化して $H_2O$ や $CO_2$ に転化し、かつ排ガスを浄化することができる排ガス浄化用触媒の製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来より自動車の排ガスを浄化するための排ガス浄化用触媒として貴金属を担持したペレット型触媒あるいはモノリス型触媒等が使用されている。ここで排ガス浄化用触媒（以下、触媒と称する）により排ガスを浄化する場合、排ガス中の有害成分HC、CO、 $NO_x$ のうち、HCを浄化する性能は、排ガス温度の高低の影響を特に強く受ける。

【0003】例えば、従来の触媒は、排ガス温度が300℃以上の高温で触媒機能が十分に発揮される。このため、エンジン始動時等の低温排ガス中のHC（以下、コールドHCと称す）成分は、触媒で十分浄化されず大気中に排出されることがある。また、一般に冷機状態における始動時のエンジンには、通常の運転時より濃度の高い混合気が供給され、かつこれに伴いコールドHC量は、暖機運転時の排ガス中に含まれるHC量よりも多い。

【0004】そこで従来、前記コールドHC対策としてエンジンの排ガス系統に配設された触媒の上流側に、HCトラップを配設し併用することが知られている（特開平2-75327号公報参照）。このHCトラップは、排ガス温度が低温のとき、HC吸着部材によって一時的にコールドHCを吸着し、排ガス温度が高温に移行するに伴って、前記吸着されているHCを放出する機能をもつ。

【0005】ところが一般的にHCトラップのHC吸着性能は、排ガス温度が200℃で最も高く、これより

昇温するに伴って次第に低下する。このため、触媒としては、排ガス温度が250℃以上～300℃未満の範囲内での触媒機能を高めて前記コールドHCを効率よく浄化することが望まれている。触媒機能を高めるための触媒の製造方法として例えば、特開昭61-61645号公報には、従来の浸漬法に代えてゾル・ゲル担持法が提案されている。このゾル・ゲル担持法は、エチレングリコール溶液中に金属アルコキシドと触媒金属塩を溶解混合後、この溶液を加水分解し得られた沈澱（微細な粉末）を任意の形状に成形し触媒とするものである。

##### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記ゾル・ゲル担持法によると、前記加水分解によって生成した沈澱、例えば図5に拡大して示す触媒を担持した担持担体粉末Aには、その内部に一部の触媒金属B1が取り込まれる。このため、担持担体粉末Aの表面aに担持される触媒金属B2の分散量が少なくなる。このため、例えば図6に示されるように、前記担持担体粉末Aを用いて所定の大きさに造粒してペレット触媒Cを形成して使用した場合、担持担体粉末Aの内部に取り込まれた一部の触媒金属B1が有効に活用されず無駄となること、および排ガスと接触する触媒金属B2の分散量が少ないことによって前記コールドHCを効率よく浄化することができない。

【0007】本発明は、前記従来のゾル・ゲル担持法を改良した触媒の製造方法を提供することを目的とする。

##### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法は、触媒金属を担持する担体粉末と、該担体粉末に対し10～50wt%のアルミニウムアルコキシドを含む第1のアルコール溶液、又はエチレングリコール溶液を調整する第1工程と、エチレングリコール溶液に溶解した触媒金属塩を、前記第1のアルコール溶液、又はエチレングリコール溶液に添加して該担体粉末と、該アルミニウムアルコキシドと、該触媒金属塩とを含む第2溶液を調整する第2工程と、前記第2溶液に水を加えて加水分解により、担体粉末の表面に加水分解生成物を形成させる第3工程と、該担体粉末を、前記第2溶液より分離し焼成して担持担体粉末とする第4工程と、該担持担体粉末から触媒を形成する第5工程と、からなることを特徴とする。

【0009】前記第1工程で用いられる触媒金属を担持する担体粉末としては、例えば、平均粒径が5～50 $\mu m$ の活性アルミナを用いることができる。前記第1工程では、第1のアルコール溶液に含まれるアルミニウムアルコキシドの量を、触媒金属を担持する担体粉末に対し、10～50wt%の範囲と限定した理由としては、10wt%に満たないと貴金属の固定が不十分となり、50wt%を超過すると貴金属が埋没されるからである。



【0010】また、第1のアルコール溶液には、前記アルミニウムアルコキシドの量に対し1～20wt%のアルコキシドバリウムあるいはランタンアルコキシドを含むものを用いることができる。また、前記第1工程で用いるアルミニウムアルコキシドとしては、例えば、アルミニウムトリイソプロポキシドや、アルミニウムトリブトキシド等を用いることができる。

【0011】第1工程で用いるアルコール溶液としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール溶液を用いることができる。アルコール系の溶液は、アルミニウムアルコキシドおよび触媒金属塩を均一に分散し易いからである。第2工程で用いる触媒金属塩としては、例えば、金属、貴金属等の塩を用いることができる。

【0012】第3工程で用いる水としては、純水や、できる限り純水に近いものを用いることが好ましい。前記水としては、例えばイオン交換処理したイオン交換水や、蒸留処理した蒸留水等を用いることができる。第4工程で担体粉末を第2溶液より分離するには、濾過装置や、遠心分離装置等を用いることができる。第4工程で形成された担持担体粉末は、前記第1工程で用いた担体粉末の表面に触媒金属を高分散担持したものである。

【0013】第5工程で形成される触媒としては、前記触媒金属を高分散担持した担持担体粉末を所定の大きさに造粒したペレット触媒や、担持担体粉末をスラリー化しモノリス基材の表面に触媒担持層としてコートしモノリス触媒等に形成することができる。

【0014】

【作用】本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法では、順次、第1工程、第2工程、第3工程、第4工程、第5工程が実施される。まず、第1工程では、所定量のアルコール溶液、又はエチレングリコール溶液に、所定量の担体粉末と、該担体粉末に対し10～50wt%のアルミニウムアルコキシドとが添加され、加熱、攪拌される。これにより担体粉末とアルミニウムアルコキシドを含む第1のアルコール溶液、又はエチレングリコール溶液が調整できる。

【0015】第2工程では、エチレングリコール溶液に溶解した触媒金属塩を所定量、前記第1のアルコール溶液、又はエチレングリコール溶液に添加して加熱、攪拌する。これにより担体粉末と、触媒金属塩と、アルミニウムアルコキシドを含む第2溶液が調整できる。第3工程では、前記第2溶液に、所定量の水を加えて加水分解により担体粉末の表面に加水分解生成物を形成させる。該加水分解生成物は、水酸化アルミニウムと触媒金属とを含む。

【0016】第4工程では、該加水分解生成物を、濾過装置や遠心分離装置等を用いて第2のアルコール溶液より分離する。そして分離された加水分解生成物を洗浄した後、乾燥させ、焼成する。すると、加水分解生成物に

含まれている水酸化アルミニウムは、焼成されることにより、前記担体粉末の表面に付着して覆う付着活性アルミナとなって、前記表面に固定される。一方、前記触媒金属は、前記付着活性アルミナのバインダーとしての働きによって、担体粉末の表面の全域に粒状に高分散された状態で保持される。すなわち第4工程では、表面に形成された付着活性アルミナにより触媒金属粒子を高分散状態で固定、保持した担持担体粉末が形成される。

【0017】第5工程では、第4工程で得られ表面に触媒金属粒子を高分散担持した担持担体粉末を所定の大きさに造粒しペレット触媒を形成する。あるいは、前記担持担体粉末をスラリー化した後、モノリス基材の表面に触媒担持層としてコートすることによりモノリス触媒を形成する。

【0018】

【実施例】

【0019】

【実施例1】実施例1の排ガス浄化用触媒の製造方法（以下、実施例1の製造方法と称す）は、第1工程、第2工程、第3工程、第4工程、第5工程とからなる。前記各工程により図1に示されるモノリス触媒1Aを製造する場合を説明する。

【0020】まず第1工程では、第1のアルコール溶液が調整される。すなわち、予め用意された平均粒径が5～50μmの活性アルミナ粉末（担体粉末）100gと、前記活性アルミナ粉末に対し、アルミニウムトリイソプロポキシド粉末50gと、バリウム粉末2gとが、所定量のイソプロパノール溶液に添加される。この溶液は、加熱され80℃に保たれた状態で、2時間攪拌される。これにより第1のアルコール溶液が調整できる。

【0021】第2工程では、第2のアルコール溶液が調整される。すなわち、前記第1のアルコール溶液とは別に、所定量のエチレングリコールに、所定量の貴金属塩として、塩化白金および塩化ロジウムを溶解した溶解液が調整される。次いで、この溶解液は、前記第1工程で調整済の第1のアルコール溶液に対し所定量が添加される。この溶液は、加熱され80℃に保たれた状態で、2時間攪拌される。これにより第2のアルコール溶液が調整できる。

【0022】第3工程では、前記第2のアルコール溶液に純水を加えて加水分解により第2のアルコール溶液中に加水分解生成物を析出させる。前記加水分解生成物は、主として活性アルミナ粉末の表面に付着した水酸化アルミニウムと、この水酸化アルミニウムに付着している白金（Pt）およびロジウム（Rh）である。第4工程では、前記加水分解生成物を、図略の濾過装置により第2のアルコール溶液より分離し、洗浄した後、乾燥させる。次いで乾燥済みの加水分解生成物は、図略の焼成炉で600℃、5時間焼成される。すると、前記加水分解生成物に含まれている水酸化アルミニウムは、焼成さ



れることにより、図2に示されるように活性アルミナ粉末2の表面2aを覆う付着活性アルミナ3となって、前記表面2aに固定される。一方、前記加水分解生成物に含まれている白金(Pt)およびロジウム(Rh)は、触媒貴金属粒子4として前記付着活性アルミナ3のバインダーとしての働きによって、活性アルミナ粉末2の表面2aの全域に高分散された状態で、保持される。すなわち、表面2aに形成された付着活性アルミナ3により触媒金属粒子4を高分散状態で固定、保持した担持担体粉末2Aが形成される。

【0023】第5工程では、第4工程で得られた担持担体粉末2Aを約100g用いて、スラリー化した後、直径が100mm×長さが160mmのコーゼライト製モノリス基材10(図1参照)の排ガスが通る多数の細孔の壁面11に、担持担体粉末2Aをコートして触媒担持層12を形成した。この触媒担持層12には、図2に示される付着活性アルミナ3が約12.5gと、触媒貴金属粒子4として白金(Pt)が1.5gおよびロジウム(Rh)が0.3gと、図略のバリウム(Ba)が2g含まれている。

【0024】実施例1の製造方法により各工程を終えた製造後、得られたモノリス触媒1Aは、その触媒担持層12が、活性アルミナ粉末2の表面2aに触媒貴金属粒子4が高分散状態で固定、保持された担持担体粉末2Aによって形成されている。従って、モノリス触媒1Aは、従来のゾル・ゲル担持法により製造された触媒と比べ、触媒活性点を増加でき、かつ触媒貴金属粒子4を有効に活用でき、触媒の低温活性を向上させることができる。また前記活性アルミナ粒子2の表面2aに触媒金属粒子4を高分散状態で担持する付着活性アルミナ3には、図略のバリウム(Ba)が含まれていることにより、付着活性アルミナ3自体の耐熱、耐久性等を向上せしめることができる。

(使用例) このモノリス触媒1Aは、図3に示されるように、エンジンEの排ガス系統E1に配設された触媒コンバータ7に組み込まれ、その上流に配設されたHCトラップ5とともに使用される。なお、HCトラップ5は、ペレット状のゼオライトをHC吸着材6としてもつ。このHC吸着材6は、エンジンEの始動時に、モノリス触媒1Aが排ガスにより加熱されその触媒機能を十分に発揮できる温度に達するまでの間、排ガス中に含まれるコールドHCを一時的に吸着し、前記温度に達した後はコールドHCを放出する機能をもつ。

【0025】そして実施例のモノリス触媒1Aは、触媒担持層12に存在する活性アルミナ粒子2の表面2a上に高分散担持されている前記触媒貴金属粒子4の触媒作用により、低い温度で触媒機能を発揮することができる。このため、HCトラップ5のHC吸着材6より250℃～300℃の温度域から脱離してくるコールドHCを効率良く酸化して、 $H_2O$ や $CO_2$ に転化し排ガスを

を浄化する。

【0026】従って、実施例のモノリス触媒1Aによれば低温活性に優れるため、従来、触媒の活性温度が300℃以上であったために、触媒が活性化する前の温度域でHC吸着材からのコールドHCの脱離が始まることに十分対応できず、排ガスが浄化されないまま排出されるという問題も解決できる。

【0027】

【比較例】前記実施例1の製造方法により得られたモノリス触媒1Aの効果を確認するため、比較例のモノリス触媒が製造された。比較例のモノリス触媒は、下記の

(1)～(10)の工程で製造され白金およびロジウムが担持された担持担体粉末をスラリー化後、直径が100mm×長さが160mmのコーゼライト製のモノリス基材の表面に、コート層(触媒担持層)としてコートしたものである。なお、前記コート層には、実施例1のモノリス触媒と同じ量の白金およびロジウムが担持されている。前記担持担体粉末を製造する工程を以下に示す。

(1) アルミニウムトリイソプロポキシド粉末450gをイソプロパノール溶液2リットルに溶解した混合溶液とする。

(2) 前記混合溶液にバリウム粉末2gを添加する。

(3) 前記混合溶液に塩化白金および塩化ロジウムを添加する。塩化白金および塩化ロジウムの添加量は、それぞれ触媒貴金属として担持されたときの白金(Pt)

1.5g、ロジウム(Rh)0.3gに換算された値である。

(4) 前記アルミニウムトリイソプロポキシド、イソプロパノール溶液、バリウム、塩化白金および塩化ロジウムよりなる混合溶液を80℃に加熱し、2時間、攪拌する。

(5) 前記攪拌後の混合溶液に約100ccの蒸留水を滴下し、加水分解反応を進行させる。

(6) 前記(5)の混合溶液は80℃に加熱され、2時間、攪拌される。

(7) 前記(6)で攪拌された後の混合溶液中よりイソプロパノールをロータリーエバポレータにより除去する。

(8) 前記(7)でイソプロパノールが除去され、残った残留物を真空乾燥する。

(9) 真空乾燥された残留物を600℃で5時間焼成する。

(10) 焼成し得られた焼成体を所定の大きさに粉砕し、白金およびロジウムを担持した担持担体粉末とする。

(触媒活性および耐久性性能試験条件)

触媒活性評価

市販の排気量2000ccのエンジンを用いて、触媒入りガス温度と排気ガスの浄化率との関係を評価した。こ



ここでは、データとして排気ガス浄化率が50%になる触媒入りガス温度を示す。温度が低いほど触媒性能は良好である。

【0028】なお、触媒活性評価法としては、触媒入りガス温度と排気ガスの浄化率との関係の評価した。

耐久試験

市販のV型、排気量3000ccのエンジンの左右バンクにそれぞれ前記実施例1および比較例のモノリス触媒

を装着し、触媒入りガス温度800℃、排気ガス雰囲気ストイキ、耐久時間100Hrの耐久を行った。

評価結果

評価結果として表1に示される数値は、初期および耐久後のHC、CO、NO<sub>x</sub>の50%浄化温度を示し、触媒が活性化する温度が低い程、触媒性能は良好であることを示す。

【0029】

表1 50%浄化温度(℃)

触媒	初期			耐久後		
	HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>
実施例	175	167	164	255	246	248
比較例	263	257	255	325	315	317

実施例1と比較例の性能比較試験結果

表1により実施例1の製造方法で得たモノリス触媒は、触媒貴金属粒子が高分散状態で担持されるため、触媒活性点が増え低温活性が向上し、比較例の製造方法で得たモノリス触媒と比べ、使用初期および耐久後もその性能が優れていることが明らかになった。

【0030】

【実施例2】実施例2の排ガス浄化用触媒の製造方法を図4に基づいて説明する。実施例2の場合には、第5工程以外の各工程は、前記実施例1の各工程と同じである。すなわち実施例2では、実施例1のモノリス触媒1Aを製造する代わりに、図4に示すペレット触媒1Bを製造するもので、実施例1の第1工程～第4工程により得られた担持担体粉末2A（実施例1参照）を、第5工程で所定の大きさに造粒したものである。

【0031】そして実施例2の排ガス浄化用触媒の製造方法で得られたペレット触媒1Bを用いて排ガスを浄化する場合、前記実施例1のモノリス触媒1Aと同様、排ガス温度の低い場合および高温時への移行時に、コールドHCを含む排ガスをより効率的に浄化することができる。

【0032】

【効果】本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法では、順次、第1工程、第2工程、第3工程、第4工程、第5工程が実施されることによって得られた排ガス浄化用触媒は、担体粉末（活性アルミナ粒子）の表面に、水酸化物を加水分解生成物として析出させ、かつ前記表面を覆って付着しバインダーとして作用する付着活性アルミナにより、触媒金属を高分散状態で表面に担持させた担持担体粉末を得ることができる。そしてこの担持担体粉末か

ら触媒を形成することにより、その使用時に、従来のゾル・ゲル担持法に比べ、触媒活性点を増加させることができ、かつ触媒金属を有効に活用でき、触媒の低温活性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の製造方法で得られたモノリス触媒を縦に置いて縦断し、前記モノリス基材の排ガスが通る細孔の壁面（表面）に触媒担持層が形成されている部分を拡大して示す部分拡大縦断面図。

【図2】活性アルミナ粒子（担体粉末）と、その表面に形成され触媒貴金属粒子を高分散状態に担持した付着活性アルミナよりなり、図1における触媒担持層を構成する担持担体粉末を拡大して示す拡大縦断面図。

【図3】実施例1の製造方法により得られたモノリス触媒の使用例を示す縦断面図。

【図4】実施例2の触媒の製造方法で製造されたペレット触媒を縦断し、拡大して示す拡大縦断面図。

【図5】従来のゾル・ゲル担持法により製造された微細な粉末よりなる担持担体粉末の内部に一部の触媒金属が取り込まれた状態を拡大して示す拡大縦断面図。

【図6】図5における担持担体粉末を用いて製造されたペレット触媒を縦断し、拡大して示す拡大縦断面図。

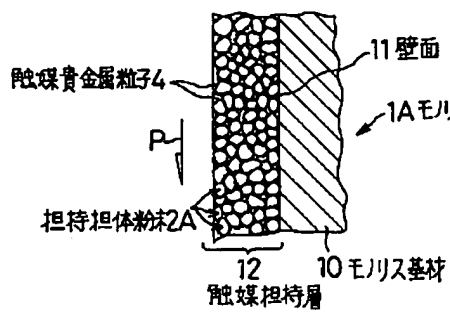
【符号の説明】

- 1A・・・モノリス触媒      12・・・触媒担持層
- 1B・・・ペレット触媒
- 2・・・活性アルミナ粒子（担体粉末）
- 2A・・・担持担体粉末
- 2a・・・活性アルミナ粒子の表面
- 3・・・付着活性アルミナ      4・・・触媒貴金属粒子

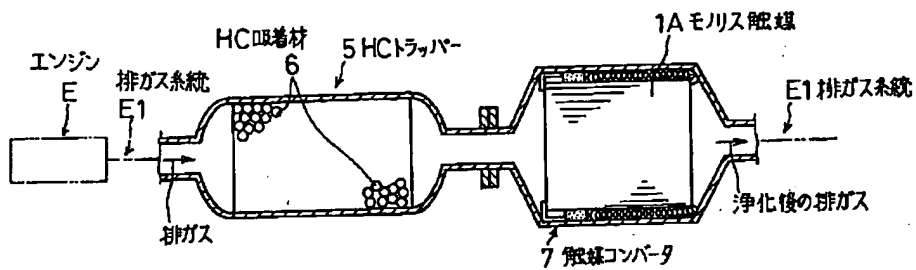
Best Available Copy



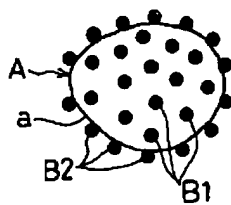
【図1】



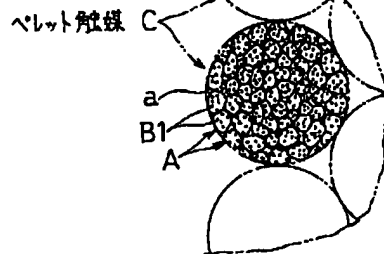
【図3】



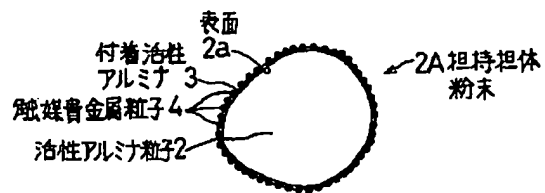
【図5】



【図6】



【図2】



【図4】

